ÜBER DIE HALOCHROMIE DER CHALKONE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Philosophischen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Vorgelegt von LEONIE NEUHAUS / Düsseldorf

Bonn 1929 / Verein Studentenwohl E.V.

Referent:
Prof. Dr. W. Dilthey

Meiner lieben Mutter!

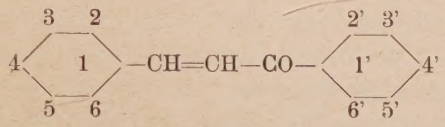
Für die freundliche Unterstützung und allseitige Förderung bei der Ausführung meiner Arbeit, spreche ich meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W Dilthey, meinen herzlichsten Dank aus.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil . . . . . 7—17
Experimenteller Teil . . . . . 18—46
1. Kondensationen von p-Aminoacetophenon mit Aldehyden . . . . . 18—21
2. Kondensationen von p-Dimethylaminoacetophenon mit Aldehyden . . . . . 21—22
3. Kondensationen von p-Nitroacetophenon mit Aldehyden . . . . . 22—25
4. Kondensationen von m-Nitroacetophenon mit Aldehyden 25
5. Kondensationen von Acetophenon mit Aldehyden 26—27
6. „ „ p-Methoxyacetophenon mit Aldehyden . . . . . 27—28
7. Kondensationen von p-Chloracetophenon mit Aldehyden 28

Anhang . . . . . 29—41
A. Kondensationen von Dibenzylketon mit Aldehyden 31—39
1. Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd . . . . . 31—33
2. Kondensation von Dibenzylketon mit Piperonal 33—34
3. „ „ „ „ Salicylaldehyd . . . . . 34—37
4. Kondensation von Dibenzylketon mit Salicylaldehydmethyläther. . . . . 37—38
5. Kondensation von Dibenzylketon mit m-Nitrobenzaldehyd . . . . . 38—39
6. Kondensation von Dibonzylketon mit 2-Oxy-1-naphtaldehyd . . . . . 39—40
B. Kondensationen von Acetondicarbonsäurediaethylester mit Aldehyden 40—41
1. Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit Salicylaldehyd 40
2. Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit 2-Oxy-1-naphtaldehyd. 40—41

Zum Studium des relativen Einflusses von Atomen und Gruppen auf die Halochromiefarbe eignet sich kaum ein Chromogen besser als Benzalacetophenon (Chalkon) [1]:



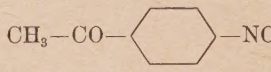
Ist man doch hier einerseits in den Stand gesetzt, die Substitution in zwei in verschiedener Lage im Molekül befindlichen Phenylkerne einzuführen und somit den Einfluß ein und desselben Substituenten in sechs verschiedenen Stellungen zu untersuchen; erlauben doch andererseits die Phenylkerne die Einführung einer ganzen Reihe verschiedenartiger Substituenten an ein und derselben Stelle des Kerns, sodaß auch nach dieser Richtung große Variationsmöglichkeit gegeben ist.

Am besten, wenn auch nicht ganz vollständig, kennt man die Chalkone, welche in der aldehydischen Komponente verändert sind, weil substituierte Benzaldehyde verhältnismäßig leicht zugänglich sind. Weniger bekannt waren solche Chalkone, die durch Substitution in der Ketonkomponente verändert sind. Zwar kennt man die in p-Stellung substituierten Methoxy- und Oxyderivate [2] schon lange, seit kurzem auch Phenoxy- und Phenthiolchalkone [3]. Doch waren die wichtigen stickstoffhaltigen Verbindungen wie 4'-Nitro- [4], Amino- [5] und Dimethylamino- [6] ebenso wie die Halogenderivate noch unbekannt, da die als Ausgangsmaterialien in Betracht kommenden 4-Nitro-, Amino- und Dimethylaminoacetophenone schwer zugänglich sind.

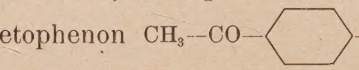
---

[1]) Bezeichnung als Chalkon nach v. Kostanecki, B. **32,** 1923 (1899)
[2]) Siehe Tab. A I, 7 u. 8; II, 3 u. 5.
[3]) „ „ „ I, 6 u. 11; II, 2 u. 11.
[4]) „ „ „ I, 9 ; II, 10.
[5]) „ „ „ I, 2 ; II, 7.
[6]) „ „ „ I, 3 ; II, 8.

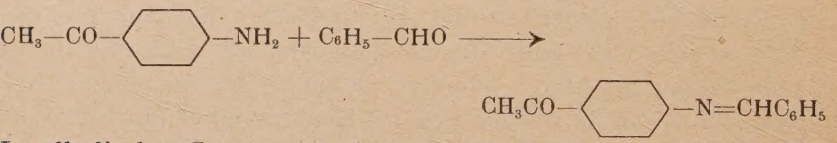
Besonders gilt dies für 4-Nitroacetophenon



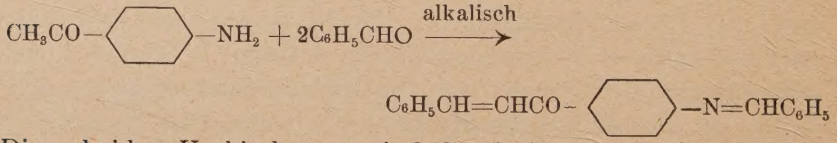
welches nach der recht umständlichen Vorschrift von Müller und Drewsen[1]) dargestellt werden mußte und nur in geringer Ausbeute erhalten wurde. Da aber die Kondensation dieses Nitroacetophenons mit Aldehyden in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat recht glatt verlief, konnten wir 4'-Nitrochalkon sowie 4-Methoxy-4,-nitrochalkon leicht erhalten.

Glücklicherweise brauchten wir die entsprechenden Aminochalkone nicht durch Reduktion der Nitrokörper zu bereiten, da es uns gelang, zur Erlangung von 4'Aminochalkon von dem durch Acetylierung von Acetanilid leicht zugänglichen p-Aminoacetophenon  auszugehen.

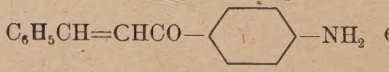
Kondensationen von p-Aminoacetophenon mit aromatischen Aldehyden sind schon von Scholtz[2]) ausgeführt worden. Er beobachtete, daß p-Aminoacetophenon mit Aldehyden in neutraler alkoholischer Lösung Kondensationen an der Aminogruppe zu Schiff'schen Basen gibt. Z. B.:



In alkalischer Lösung reagiert sowohl die Amino- wie die Methylgruppe:



Diese beiden Verbindungen sind durch Säuren (Salzsäure oder Eisessig) an der Stickstoffkondensationsstelle leicht wieder sprengbar, wobei man p-Aminoacetophenon bzw. bei dem alkalischen Kondensationsprodukt C-Benzal-p-aminoacetophenon

 erhält (bzw. das Salz der ent-

[1]) A. **212,** 126, 150 (1882).
[2]) Scholtz, B. **37,** 392 ff. (1904).

sprechenden Säure). Scholtz beobachtete, daß seine salzsauren Salze sich mit Wasser verfärben und anscheinend zersetzt werden. Die Zersetzungprodukte sind jedoch nicht beschrieben.

Da wir zur Vervollständigung der Halochromietabelle die den salzsauren Salzen zu Grunde liegenden Basen benötigten, unternahmen wir es, die Verbindungen noch einmal zu untersuchen.

Fußend auf der Beobachtung von Scholtz, daß die Stickstoffkondensationsstelle in saurer Lösung gesprengt wird, kondensierten wir von Anfang an in sauren Medien und erhielten so gleich die salzsauren Salze der betreffenden C-Benzal-p-aminoacetophenone, und zwar wurden zur Kondensation verwandt: Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal. Aus den salzsauren Salzen erhielten wir durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak die entsprechenden Basen.

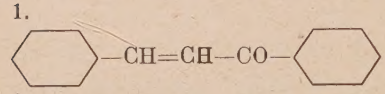
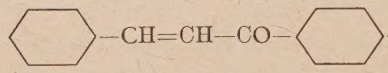
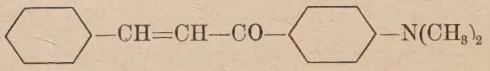
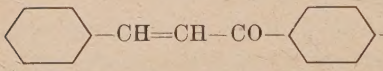
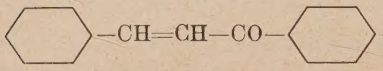
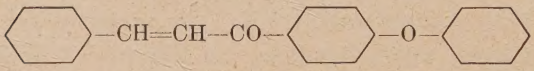
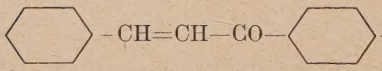
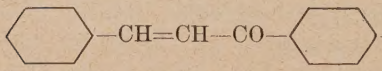
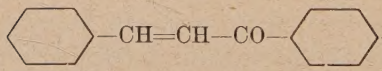
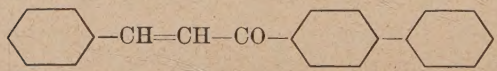
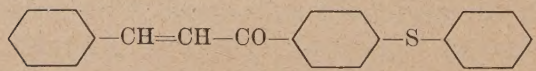
Als Grundfarbe für die folgende Tabelle A dient die von P. Pfeiffer[1]) als Salzfarbe für Chalkon (mit konz. Schwefelsäure) angegebene und als grünstichig gelb bezeichnete Farbe. Hierzu sind alle anderen Farbbezeichnungen relativ. Sie sind mit dem Auge ermittelt unter Zuhilfenahme des Spektroskops. Die Farbunterschiede sind manchmal gering und nicht immer durch verschiedene Nuancen auszudrücken. So kommt es, daß mehrmals die für das Auge sehr deutliche Farbvertiefung nur durch Nummerierung wiedergegeben werden konnte. Die Ablesung geschah sofort nach Zugabe der Schwefelsäure. Dies ist sehr wichtig, da manche Chalkone ihre Salzfarbe schon nach kurzer Zeit wesentlich ändern. Besonders gilt dies für die Chalkone der Anisaldehydreihe (Tab. A II). Schon das Anfangsglied, das 4-Methoxychalkon, löst sich zwar in konzentrierter Schwefelsäure orange. Die Farbe beginnt jedoch sofort sich zu verändern und ist schon nach wenigen Stunden tieforangegelb. Worauf die Veränderung beruht, ist zweifelhaft. Vielleicht kommt Sulfurierung in Betracht. Bei einigen Chalkonen läßt jedoch die manchmal auftretende Fluoreszenz auf Spaltung und nachherige Pyryliumkondensation schließen.

---

[1]) P. Pfeiffer, Molekülverbindungen, S. 68.

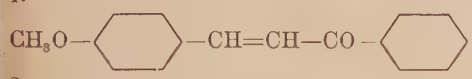
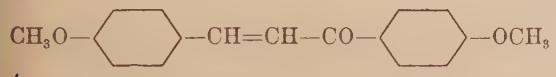
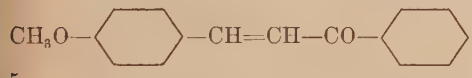
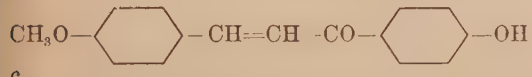
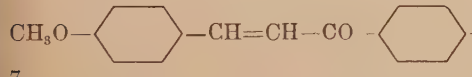
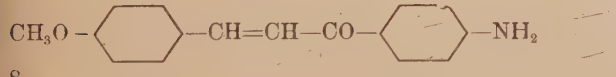
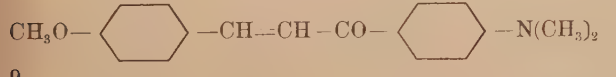
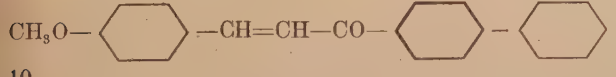
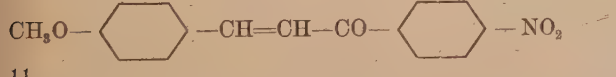
Tabelle A.

Benzaldehydreihe.

Formel	Eigenfarbe	konz. H_2SO_4
1. 	fast farblos	grünstichig gelb
2. 	orangestich. gelb	grünlich gelb
3. 	gelb	grünlich gelb
4. 	schwach gelb	gelb
5. 	schwach gelb	gelb (orange-stichig)
6. 	fast farblos	orangestich. gelb[1])
7. 	fast farblos	orange gelb
8. 	fast farblos	orange gelb
9. 	schwach gelb	gelb-orange
10. 	schwach gelb	orange
11. 	fast farblos	rot-orange

[1]) Nach kurzer Zeit wird die Farbe heller.

II. Anisaldehydreihe.

Formel	Eigenfarbe	Konz. H_2SO_4
1. 	fast farblos	orange[1]
2.	fast farblos	orange[2]) rotstichig
3. 	schwach gelb	rotstichig orange
4. 	fast farblos	rotstichig orange
5. 	schwach-gelb	rotorange
6. 	schwach gelb	rotorange
7. 	gelblich	orange-rot
8. 	gelb	orange-rot
9. 	gelb	rot (orangest.)
10. 	grünstichig gelb	rot
11.	strohgelb	violett-rot

[1]) Nach kurzer Zeit tieforangegelb.
[2]) Anfangs fast so tief wie die Cl-Verbindung.

In Tabelle A finden wir unter Nr. 2 und 3 der Benzaldehyd- und 7 und 8 der Anisaldehydreihe 4'-Amino- bzw. Dimethylaminochalkone. Wie man sieht, ist die Wirkung dieser Gruppen in der Benzaldehydreihe ganz schwach. Die Salzfarbe ist von derjenigen des unsubstituierten Chalkons nur unwesentlich verschieden. In der Anisaldehydreihe (Nr. 7 u. 8) ist die Wirkung etwas stärker, da die Halochromie mit Schwefelsäure als orangerot zu bezeichnen ist, während das unsubstituierte Chalkon mit der Säure sich nur orange färbt; wobei aber zu beachten ist, daß diese Farbe aus noch unbekannten Gründen sich außerordentlich rasch nach schmutzig-gelb verändert, einen primär vorhandenen Ton also rasch verliert.

Einen ganz unerwarteten Einfluß, und zwar im bathochromen Sinn, hat jedoch eine in p-Stellung der Ketonkomponente eingeführte Nitrogruppe. Das grünstichig-gelb des Chalkons vertieft sich zum gelborange des Nitrokörpers (in der Benzaldehydreihe Nr. 9). In der Anisaldehydreihe (Nr. 10) vertieft sich die Salzfarbe von orange bis rot. Nur Phenylreste (Nr. 10 bzw. Nr. 9) haben eine etwa gleich starke Wirkung. In beiden Reihen der Nitrogruppe überlegen zeigt sich allein die Phenthiolgruppe (Nr. 11).

Ueberrascht von dieser stark bathochromen Wirkung der Nitrogruppe interessierte es uns, auch die 4'-Halogenchalkone in die Tabelle einzuordnen. Auch sie zeigen einen bathochromen Einfluß, das Bromderivat stärker als das Chlorderivat. In der Tabelle finden wir sie an vierter und fünfter Stelle wieder.

Wir haben jetzt in Tabelle A eine ziemlich vollständige Zusammenstellung von den Salzfarben der auf der Ketonseite substituierten Chalkone. Sehr interessant ist es, die neugewonnenen Resultate zu vergleichen mit den Regeln[1]), die aufgestellt sind für die auf der Aldehydseite des Chalkons eingeführten Substituenten. Schon bei den bisher untersuchten Verbindungen, z. B. bei den Methoxyderivaten, hatten sich Verschiedenheiten im Wirkungsgrad der Gruppen gezeigt, jenachdem ob sie auf der Aldehyd- oder Ketonseite des Moleküls stehen.

[1]) P. Pfeiffer: Mekülverbindungen, S. 78.

Tabelle B soll diese Verhältnisse bei der Methoxy- und Oxygruppe zeigen, (siehe Tabelle B, Seite 43).

Aus Tabelle B geht hervor, daß diese beiden auf der Aldehydseite sehr stark bathochrom wirkenden Gruppen auf der Ketonseite wesentlich schwächer bathochrom wirken. Es muß demnach von großem Interesse sein, den Vergleich auch auf die auf der Aldehydseite hypsochrom wirkenden Gruppen wie Nitrogruppen und Halogene auszudehnen. Die verschiedene Wirkung der einzelnen Substituenten in den von uns neu dargestellten auf der Ketonseite substituierten soll in einzelnen Kapiteln behandelt werden.

Kapitel I. Wirkung der Amino- und Dimethylaminogruppe.

Wie bei den Verbindungen, die die Amino- und Dimethylaminogruppe auf der Aldehydseite haben, zeigt sich auch bei unserem 4'Aminochalkonen kein sehr ausgeprägter Einfluß auf die Holochromie mit konz. Schwefelsäure, (siehe Tabelle C, Seite 43).

Auf beiden Seiten zeigt sich eine schwach bathochrome Wirkung. Diese Verhältnisse sind leicht zu erklären durch die lange bekannte und von P. Pfeiffer an dem Beispiele der Chalkone bestätigte Tatsache, daß der an sich sehr starke Einfluß der Amino- und Dimethylaminogruppe durch Salzbildung fast ganz aufgehoben wird. Zu einer genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse ist deshalb hier die Halochromie mit konz. Schwefelsäure wenig geeignet.

Kap. II. Wirkung der Nitrogruppe. Tab. D S. 44.

Die Nitrogruppe hatte sich auf der Aldehydseite als hypsochrome Gruppe erwiesen. Der hypsochrome Einfluß ist in o- und m-Stellung sehr deutlich, in p-Stellung auch noch gut sichtbar und besonders durch die bedeutend geminderte Intensität gut vom unsubstituierten Chalkon zu unterscheiden. Im Gegensatz dazu zeigt sich auf der Ketonseite eine ausgesprochen

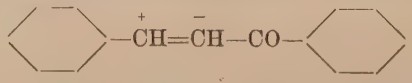
bathochrome Wirkung der Nitrogruppe. Wie Tabelle D zeigt, ist dies in beiden Reihen (Benzaldehyd- und Anisaldehydreihe) gut erkennbar.

4 Nitrochalkon (2a)	ist	mit	konz. H_2SO_4		blaßgelb;
4' Nitrochalkon (2b)	„	„	„	„	gelborange;
4-Nitro-4'methoxychalkon (6a)	„	„	„	„	orangestichig-gelb;
4' Nitro-4-methoxychalkon (6b)	„	„	„	„	rot.

Kapitel III. Wirkung der Halogene.

Die Wirkung der Halogene auf die Salzfarbe bietet im wesentlichen dieselben Verhältnisse wie die der Nitrogruppe. In der Tabelle E auf S. 45 sind einige der Literatur[1]) entnommenen Beispiele angeführt. Zur Vervollständigung haben wir noch die Halochromie des p-Chlorbenzalacetophenons (Tab. E Nr. 2a) und des p-Chloranisalacetophenons (Tab. E Nr. 5a) untersucht und gefunden, daß auf der Aldehydseite das Chlor auch in p-Stellung wie in o- und meta hypsochrom wirkt. In Tabelle E sind wiederum Verbindungen der beiden Reihen angeführt. Im Gegensatz zu dem auf der Aldehydseite durchweg hypsochromen Einfluß der Halogene zeigt sich bei dem auf der Ketonseite substituierten ein deutlich bathochromer Einfluß. Es verschiebt sich nämlich die Salzfarbe vom grünstichig-gelb des Chalkons zum gelb des 4'-Chlorchalkons und beim 4-Anisalacetophenon vom orange des Grundkörpers zum rotstichig orange des 4'-Chlorderivates. Bei den Bromverbindungen liegen die Verhältnisse ganz analog. p-ständiges Brom wirkt in der Aldehydkomponente auf die Salzfarbe hypsochrom, in der Ketonkomponente bathochrom.

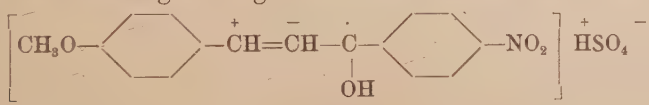
Zur Erklärung für das verschiedenartige Verhalten der Chalkone, je nachdem sie in der Aldehyd- oder Ketonkomponente substituiert sind, könnte man annehmen, daß innerhalb des Chalkons in der Aethylengruppe ein polarer Gegensatz herrscht, und zwar so, daß das Aldehyd-C-Atom der Aethylengruppe positiviert, das der Ketongruppe benachbarte negativiert ist:



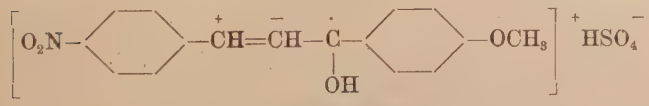
[1]) Straus u. Blankenhorn, A. **415**, 254 (1918).

Am stärksten muß sich dieser Gegensatz äußern, wenn der positive Charakter des Aldehyd-C-Atoms durch ein positivierendes Auxochrom [1]), z. B. durch die OCH_3-Gruppe und gleichzeitig das negativierte C-Atom durch ein Antiauxochrom (NO_2) verstärkt wird. Das 4-Methoxy-4'-nitrochalkon ist tiefgelb, während das isomere 4-Nitro-4'-methoxychalkan blaßgelb ist. Hier ist das positivierte C-Atom durch die negative NO_2-Gruppe und das negativierte C-Atom durch das positive OCH_3 geschwächt.

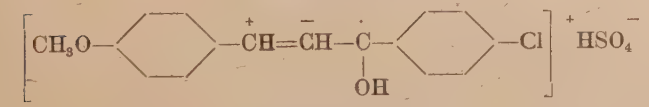
Die Wirkung der Halogene als Antiauxochrome ist zu schwach, um bei der Eigenfarbe der Chalkone einen auffälligen Unterschied verursachen zu können. Erst durch Anlagerung der Säure, also durch das Jonoidwerden des Zentral-C-Atoms bemerken wir den durch polaren Gegensatz verursachten starken Farbunterschied. Die Gegenüberstellung der folgenden Verbindungen zeigt dies noch einmal sehr deutlich:



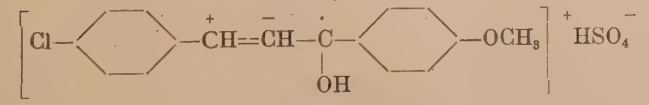
rot



orangestichig gelb



rötstichig-orange

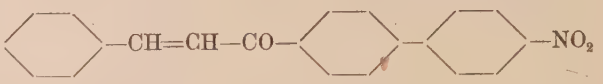


zitronengelb

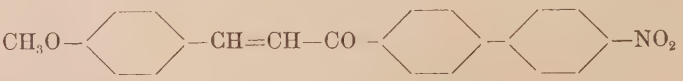
Im scheinbaren Widerspruch mit diesen neugewonnenen Resultaten, daß durch Antiauxochrome der negative Charakter des der CO-Gruppe benachbarten C-Atoms der Aethylengruppe verstärkt wird, steht die Beobachtung, die an den kürzlich dar-

[1]) Dilthey u. Wizinger, J. pr. Ch. (2) **118**, 321 (1928); Wizinger: Habilitationsschrift, Bonn 1927.

gestellten Verbindungen [1]) 4'-(p-nitro)Phenylchalkon



und 4-Methoxy-4'-(p-nitro)phenylchalkon



gemacht worden ist. Hier zeigt die Nitrogruppe wiederum die gewohnte hypsochrome Wirkung, obwohl sie auf der Ketonseite des Moleküls bzw. in einem Phenylkern steht, der von der Carbonylgruppe nicht durch eine Aethylengruppe getrennt ist.

(Siehe Tabelle F S. 46)

Dieser Widerspruch in der Wirkung läßt sich aufheben, wenn man annimmt, daß eine weitgehende Analogie zwischen einer C=C-Bindung und einem Phenylkern besteht [2]). Diese Annahme läßt sich bei den bisher dargestellten Biphenylkörpern der Chalkonreihe recht gut durchführen, indem sich in Bezug auf die Halochromiefarbe tatsächlich eine Aethylengruppe durch einen Phenylkern ohne nennenswerte Farbänderung ersetzen läßt. Tabelle G zeigt diese Verhältnisse:

(Siehe Tabelle G S. 46)

Unter dieser Annahme gehören also die von Reis dargestellten Nitrokörper in die Reihe der in die Aldehydseite substituierten Chalkone und widersprechen somit nicht mehr den an unseren Verbindungen erhaltenen Resultaten.

Es wäre natürlich sehr wertvoll, die an den Nitroverbindungen der Biphenylkörper gewonnenen Erfahrungen auch auf die entsprechenden Halogenderivate auszudehnen und zu sehen, ob hierbei die Halogenatome wieder ihre normale hypsochrome Wirkung entfalten würden, was nach unseren oben entwickelten Anschauungen zu erwarten wäre.

---

[1]) Siehe Dissertation Reis, Bonn 1928.

[2]) Eine Analogie auf die Jul. v. Braun in anderem Zusammenhang in seinem Lehrbuch „Organische Chemie“ (S. 50 ff.) hinweist.

Zusammenfassung.

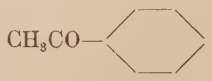
1. Eine tabellarische Zusammenstellung von in p-Stellung der Ketonkomponente substituierten Chalkonen der Benzaldehyd- und Anisaldehydreihe unterrichtet über den Einfluß von elf verschiedenen Substituenten auf die Salzfarbe.
2. Es wurde ermittelt, daß die Nitrogruppe in p-Stellung des Phenylkerns der Ketonkomponente eine beträchtliche bathochrome Wirkung auf die Salzfarbe ausübt.

   Der Nitrogruppe schließen sich, wenn auch in vermindertem Ausmaße, die Halogene Chlor und Brom an, welche ebenfalls in 4'-Stellung des Chalkons bathochromen Einfluß auf die Salzfarbe haben.
3. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu den bisherigen Erfahrungen, nach welchen negative Gruppen der genannten Art in positiven Jonen stets hypsochrome Wirkung auf die Salzfarbe haben. Wirken doch diese Gruppe in p-Stellung des Phenylkerns der Aldehydkomponente eingeführt entschieden hypsochrom.
4. Die aufgefundenen Tatsachen zwingen zu dem Schluß, daß sowohl im Chalkonmolekül als auch in dem durch Anlagerung der Schwefelsäure entstandenen positiven Jon ein polarer Gegensatz herrscht so, daß das Aldehyd-C-Atom der Aethylengruppe positiviert, das der Ketongruppe benachbarte als negativiert anzusehen ist.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Kondensationen von p-Aminoacetophenon mit aromatischen Aldehyden.

Darstellung von p-Aminoacetophenon[1]).



Zur Darstellung von p-Aminoacetophenon erhitzt man Anilin, wasserfreies Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid im Verhältnis von 2 : 3 : 5 während 4 - 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden. Die Reaktionsmaße, eine braune, zähe Flüßigkeit, die aus dem Acetylderivat des p-Aminoacetophenons besteht, wird mit konz. Salzsäure anhaltend gekocht, bis alles Säureamid verseift ist, was sich durch Veränderung des Geruchs zu erkenen gibt. Darauf wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein dunkles Oel abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen wird das halb fest gewordene Oel abgetrennt und bis zum Verschwinden des Anilingeruchs mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wird mit viel Wasser ausgekocht und die Auszüge nach dem Eindampfen kristallisieren lassen. Es kristallisieren gelbe Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser farblos zu erhalten sind. Schmelzpunkt 105—106°.

Kondensation von p-Aminoacetophenon und Benzaldehyd[2]).

Chlorid. Man löst 1 Mol p-Aminoacetophenon und 1 Mol Benzaldehyd in möglichst wenig Alkohol und sättigt die Lösung unter guter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff. Es scheidet sich ziemlich bald das salzsaure Salz des Kondensationsproduktes aus, das nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein gelbes Pulver bildet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einem heißen

---

[1]) Klingel, B **18,** 2688 (1885).
[2]) Tab. A I_2.

Gemisch von ca. einem Teil Eisessig und fünf bis sechs Teilen verdünter Salzsäure (evtl. unter Zusatz von Tierkohle) kann das Produkt in schönen gelblichen Blättchen erhalten werden.

Chlorbestimmung.

0,0916 g Sbst.: 0,0508 g AgCl

$C_{15}H_{14}ONCl$ Ber. 13,66; Gef. 13,72% Cl.

Base. Die Base wird aus dem salzsauren Salz dargestellt, indem man dieses in wenig schwach angewärmtem Alkohol auflöst und die Lösung mit einem Überschuß von wässrigem Ammoniak versetzt. Die jetzt kanariengelbe trübe Flüßigkeit wird erwärmt, bis alles klar in Lösung gegangen ist, filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen. Fs scheiden sich gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 108—109° aus.

Stickstoffbestimmung.

0,1000 g Sbst.: 5,6 ccm N (28°, 758 mm)

$C_{15}H_{13}ON$ Ber. 6,27; Gef. 6,34% N.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1053 g Sbst.: 0,3096 g CO_2 u. 9,0563 g H_2O

$C_{15}H_{13}ON$ Ber. 80,71% C; 5,83% H

Gef. 80,21% C; 5,98% H.

Perchlorat. Das Perchlorat stellt man aus der Base dar, indem man diese in etwas Alkohol aufschwemmt und tropfenweise mit 70%iger Perchlorsäure versetzt. Das Perchlorat fällt als rötlicher, feinkristalliner Niederschlag aus, der sich bei 196° unter Feuererscheinung zersetzt.

Chlorbestimmung.

0,1085 g Sbst. 0,0469 g AgCl

$C_{15}H_{14}O_5NCl$ Ber. 10,96; Gef. 10,70% Cl.

Acetylderivat. Man kocht die Base mit der zwei- bis dreifachen Menge wasserfreiem Natriumacetat und soviel Essigsäureanhydrid, daß in der Hitze alles gut in Lösung geht, 2 bis 3 Stunden am Rückflußkühler. Dann wird der größte Teil des Essigsäureanhydrids abdestilliert, der noch verbleibende Rest durch zweimaligen Zusatz von Alkohol und Abdestillieren

als Essigester herausgeschafft. Nach der Beseitigung des Essigsäureanhydrids gelingt es leicht durch vorsichtigen Zusatz von Wasser aus der jetzt alkoholischen Lösung das Acetylderivat als gelblich-weißes Pulver auszuscheiden. Dieses wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und auf dem Wasserbad getrocknet. Blaßgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 161°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1099 g Sbst.: 0,3103 g CO_2 u. 0,575 g H_2O
$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. 76,98% C; 5,70% H
Gef. 77,03% C; 5,85% H.

Kondensation von p-Aminoacetophenon und Anisaldehyd[1]).

Chlorid. Ein Mol p-Aminoacetophenon und 1 Mol Anisaldehyd werden wie oben in wenig Alkohol gelöst und unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff kondensiert. Das salzsaure Salz fällt gelbes, nichtkristallinisches Pulver aus. Die Verbindungen dieser Reihe kristallisieren im allgemeinen schlecht.

Chlorbestimmung.

0,1064 g Sbst.: 0,0533 g AgCl
$C_{16}H_{16}O_2NCl$ Ber. 12,24; Gef. 12,39% Cl.

Base. Es wurde versucht, die Base wie oben darzustellen. Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, sie kristallisiert zu erhalten.

Perchlorat. Das Perchlorat wurde aus der alkoholischen Lösung der Base dargestellt durch Zufügen (tropfenweise) von 70%iger Perchlorsäure. Es ist dunkelrot-braun gefärbt und zersetzt sich bei 151—155°. Das Produkt war nicht ganz rein zu erhalten.

Chlorbestimmung.

0,1087 g Sbst.: 0,0309 g AgCl
$C_{16}H_{16}O_6NCl$ Ber. 10,02; Gef. 7,03% Cl.

[1]) Tab. A II$_7$.

Acetylderivat. Aus dem salzsauren Salz wird durch Behandeln mit konz. Ammoniak die Base abgeschieden. Der gelbe, klebrige Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und wie oben mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird das Acetylderivat mit Wasser ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Blaßgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 198°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1096 g Sbst.: 0,2933 g CO_2 u. 0,0575 g H_2O

$C_{18}H_{17}O_3N$ Ber. 73,19% C; 5,81% H

Gef. 73,01% C; 5,87% H.

Kondensationen von p-Dimethylaminoacetophenon mit Aldehyden.

Darstellung von p-Dimethylaminoacetophenon[1]).

Das p-Dimethylaminoacetophenon stellt man dar durch Methylierung von p-Aminoacetophenon mit Jodmethyl, indem man 1 Teil Aminoacetophenon mit 5 Teilen Jodmethyl im Bombenrohr 2 bis 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das Jodmethyl wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad verjagt, der Röhreninhalt in Aether gelöst, und um etwas freies Jod zu entfernen mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron durchgeschüttelt, darauf der Aether abdestilliert. Die übrigbleibende Kristallmasse wurde mit wässrigem Silberoxyd und etwas Wasser auf dem Wasserbad digeriert, dann mit Aether ausgezogen und nach Verjagung desselben der Destillation unterzogen. Hierbei geht ein schwach gelbgefärbtes Oel über, das sofort kristallinisch erstarrt und durch Umkristallisieren aus Aether rein erhalten wird in schwachgelben Kristallen vom Schmelzpunkt 58—59°.

[1]) Klingel, B. **18,** 2691 (1884).

Kondensation von p-Dimethylaminoacetophenon und Benzaldehyd[1]).

Zu einer Lösung von 0,9 g Dimethylaminoacetophenon und 1,5 g Benzaldehyd in 10 ccm Methylalkohol werden 3 Tropfen 50%ige Kalilauge zugefügt. Nach einigem Stehen scheidet sich ein Oel ab, das mit Wasser vollständig ausgefällt wird und nach Zusatz von etwas Aether kristallisiert. Gelbe Nadeln aus Essigester, Schmelzpunkt 166°.

Kondensation von p-Dimethylaminoacetophenon und Anisaldehyd[2]).

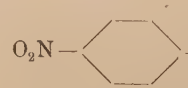
Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol p-Dimethylaminoacetophenon und 1 Mol Anisaldehyd wird ca. 10 ccm frisch bereitete Lösung Natriummethylat zugefügt. Es scheidet sich ein gelbes Produkt ab, das nach Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 132° hat.

Stickstoffbestimmung[3]).

5,179 mg Sbst.: 0,226 ccm N (19°, 754 mm)
$C_{16}H_{19}O_2N$ Ber. 4,98; Gef. 5,06% N.

Kondensation von p-Nitroacetophenon mit Aldehyden.

Darstellung von p-Nitroacetophenon.



a) Nitrierung der Zimtsäure[4]). 50 g Zimtsäure werden nach und nach in 150 g auf 0 Grad abgekühlte, konz. Salpetersäure (1,48) im Laufe einer Stunde eingetragen und dann mit Eiswasser verdünnt. Es entsteht ein gelbes Produkt, ein Gemisch von o- und p-Nitrozimtsäure.

---

[1]) Staudinger u. Kon, A. **384,** 124 (1911). Tab. A I_3.
[2]) Tab. A II_8.
[3]) Mikroanalyse von Dr. Hansen.
[4]) Müller, A. **212,** 126 ff. (1882).

b) Veresterung der Nitrozimtsäure. Zur Trennung des Gemischs suspendiert man das trockene Rohprodukt in acht Teilen Alkohol und leitet einen raschen Chlorwasserstoffstrom ein. Nach und nach geht alles in Lösung, wobei sich die alkoholische Lösung stark erwärmt. Beim Abkühlen bleibt der o-Ester in Lösung, während sich das p-Produkt mit der Zeit in Nadeln abscheidet.

c) Bromierung des Nitrozimtsäureesters. Der Ester wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dann durch einen Tropftrichter langsam die berechnete Menge Brom zutropfen lassen, wobei man auf dem Wasserbad erwärmt. Sobald das letzte Brom zugetropft ist, läßt man noch zwei Stunden auf dem heißen Wasserbad stehen. Die Flüssigkeit ist durch etwas im Ueberschuß vorhandenes Brom noch dunkel gefärbt. Dann destilliert man den Tetrachlorkohlenstoff ab, saugt nach Erkalten die Flüssigkeit ab und trocknet das Dibromderivat auf Ton.

d) Ueberführung des Dibromderivates in Nitrophenylpropriolsäureester. Ungefähr 20 g Bromester werden in 75 ccm Alkohol (96%ig) unter Erhitzen gelöst. Nun läßt man durch einen Tropftrichter soviel alkoholische Kalilauge in die heiße Lösung fließen, bis die Lösung gerade alkalisch reagiert. Nach Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure filtriert man die hierbei gefällte Nitrophenylpropriolsäure ab, die aus Alkohol umkristallisiert wird. Man kann sie auf oben beschriebene Weise in ihren Ester überführen.

Die Darstellung von p-Nitroacetophenon gelang nach der Vorschrift von Engler[1]) und von Perkin[2]). Läßt man den Ester 10—12 Stunden bei 35—40° mit konz. Schwefelsäure stehen, so löst er sich vollkommen auf; die erhaltene Lösung von p-Nitrobenzoylessigsäure gießt man in viel Wasser und kocht bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Das p-Nitroacetophenon kristallisiert man aus Schwefelkohlenstoff und darauf aus verdünntem Alkohol um.

---

[1]) Engler u. Zilke, B. **22,** 203 (1889).
[2]) Perkin, Soc, **49,** 442 (1886).

Kondensation von p-Nitroacetophenon mit Benzaldehyd[1].

Man löst das Keton in ca. 10 ccm Alkohol und gibt die berechnete Menge frisch destillierten Benzaldehyd hinzu und ca. 10 ccm einer frisch bereiteten Natriummethylatlösung. Langsam scheidet sich ein farbiger Niederschlag ab, der aus Alkohol umkristallisiert wird und einen Schmelzpunkt von 149—150° hat. Seine Eigenfarbe ist schwach gelb, die Salzfarbe in Schwefelsäure orange.

Stickstoffbestimmung[2].

3,754 mg Sbst.: 0,184 ccm N (15°, 759 mm)
$C_{15}H_{11}O_3N$ Ber. 5,53; Gef. 5,8% N.

Kondensation von p-Nitroacetophenon mit Anisaldehyd[3].

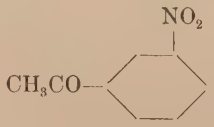
Die Kondensation wird in derselben Weise ausgeführt wie die vorige durch Lösen der Komponenten in Alkohol und Zugeben einer Natriummethylatlösung. Aus Alkohol umkristallisiert bildet die Verbindung intensiv zitronengelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 176—177°. Die Salzfarbe mit konzentrierter Schwefelsäure ist rot.

Stickstoffbestimmung[4].

3,761 mg Sbst.: 0,167 ccm N (17°, 758 mm)
$C_{16}H_{13}O_4N$ Ber. 4,94; Gef. 5,21% N.

Kondensation von m-Nitroacetophenon mit Aldehyden.

Darstellung von m-Nitroacetophenon.



[1]) Tab. D_2 b.
[2]) Mikroanalyse von Dr. Hansen.
[3]) Tab. D_6 b.
[4]) Mikroanalyse von Dr. Hansen.

m-Nitroacetophenon wurde dargestellt nach Rupe[1]) und einer ergänzenden Vorschrift von Dilthey und Bloss[2]). Man geht aus von Acetophenon, das in fünf bis sechs Teilen konz. Schwefelsäure gelöst und unter gutem Rühren mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 versetzt wird, sodaß die Temperatur der Lösung nicht unter 5° steigt. Nach einer Stunde wird möglichst schnell auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Produkt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Kondensation von m-Nitroacetophenon mit Benzaldehyd[3]).

m-Nitroacetophenon und Benzaldehyd werden im Verhältnis 1 : 1 zusammengegeben und in Methylalkohol gelöst. Nach Zusatz einer frisch bereiteten Natriummethylatlösung fällt ein kristallinischer Niederschlag aus, der aus Alkohol umkristallisiert rein weiß wird. Das Chalkon schmilzt bei 126 bis 127°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1390 g Sbst.: 0,3625 g CO_2 u. 0,0578 H_2O

$C_{15}H_{11}O_3N$ Ber. 71,1% C; 4,4% H;
Gef. 71,1% C; 4,6% H.

Kondensation von m-Nitroacetophenon mit Anisaldehyd[4]).

3,5 g m-Nitroacetophenon werden mit 2,9 g Anisaldehyd zusammen in Methylalkohol gelöst und ca. 10 ccm Natriummethylatlösung zugegeben. Es entsteht ein brauner Kristallbrei. Nach Umkristallisieren aus Alkohol hat das Produkt einen Schmelzpunkt von 171°.

Stickstoffbestimmung.

0,1499 g Sbst.: 6,9 ccm N (22°, 756 mm)

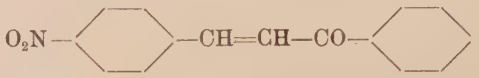
$C_{16}H_{13}O_4N$ Ber. 4,94; Gef. 5,3% N.

---

[1]) Rupe und Mitarbeiter, B. **34,** 3522 (1901).
[2]) Dilthey u. Bloss, J. pr. Ch. **101**, 209 (1921).
[3]) Tab. D_4 b.
[4]) Tab. D_8 b.

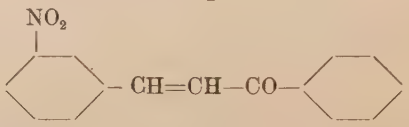
Kondensation von Acetophenon mit Aldehyden.

1. p-Nitrobenzalacetophenon[1])



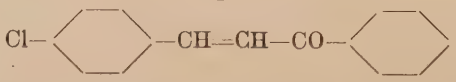
Dieses Chalkon ist von R. Sorge dargestellt durch Lösen von 1 g p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol) in ca. 10 g Methylalkohol und Zufügen von 0,8 g Acetophenon (1 Mol). Auf Zusatz von etwas Natriummethylat fallen sogleich hellgelbe Kristalle aus, die nach Umkristallisieren aus Benzol bei 164° schmelzen.

2. m-Nitrobenzalacetophenon[1])



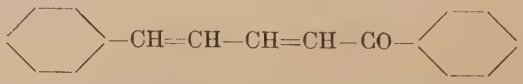
3-Nitrochalkon wurde ebenfalls nach Sorge durch Kondensation von 1 g m-Nitrobenzaldehyd und 0,8 g Acetophenon unter Zufügen von etwas Natriummethylat dargestellt. Die Flüssigkeit erstarrte bald zu einem Kristallbrei, der aus Benzol umkristallisiert hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 145—146° ergab.

3. p-Chlorbenzalacetophenon[2])



Es wurde dargestellt aus p-Chlorbenzaldehyd und Acetophenon und einer Lösung von Natriummethylat als Kondensationsmittel. Es resultiert ein schwach gelbes Produkt, das aus Methylalkohol umkristallisiert wurde und einen Schmelzpunkt von 115—116° hatte.

4. Cinnamylidenacetophenon[3])



[1]) R. Sorge, B. **35,** 1068 (1902).

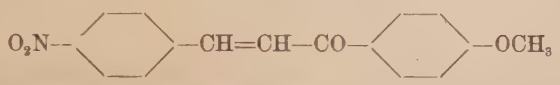
[2]) v. Walther und Rätze, J. pr. Ch. (2) **65,** 280 (1902) u. Weitz B. **54,** 2339 (1921).

[3]) Scholtz, B. **28,** 1730 (1895).

Es ist beschrieben von Scholtz und wurde dargestellt durch Kondensation von 1 Mol Zimtaldehyd mit 1 Mol Acetophenon unter Zufügen von wenigen Tropfen Natriummethylatlösung. Aus Methylalkohol umkristallisiert, erhält man gelbe Kristalle.

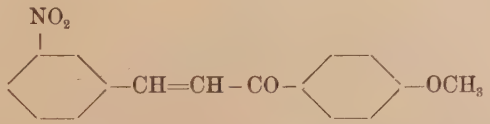
Kondensationen von p-Methoxyacetophenon mit Aldehyden.

1. 4-Nitro-4'-methoxychalkon[1])



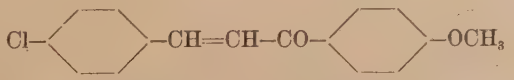
Diese Verbindung wurde erhalten nach den Angaben von P. Pfeiffer u. E. Prahl aus p-Nitrobenzaldehyd (1 Mol) und Acetylanisol (1 Mol). Nach Lösen in Alkohol wurde noch etwas 10%ige Natronlauge zugefügt, worauf nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit erstarrte. Die hellgelben Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert, Schmelzpunkt 168°.

2. 3-Nitro-4'-methoxychalkon[2])



Dieses bei P. Pfeiffer beschriebene Chalkon wurde dargestellt durch Kondensation von 1 Mol m-Nitrobenzaldehyd mit 1 Mol Acetylanisol unter Zusatz von etwas Alkohol und einigen Tropfen 10%iger Natronlauge. Das aus Alkohol umkristallisierte Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 154°.

3. 4-Chlor 4'-methoxychalkon[3])



Aus p-Chlorbenzaldehyd, Acetylanisol und einigen Tropfen

---

[1]) P. Pfeiffer, A. **441,** 240 (1925).
[2]) P. Pfeiffer, J. pr. **109,** 46 (1925).
[3]) Straus und Blankenhorn, l. c.

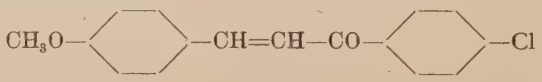
Natriummethylatlösung entsteht ein farbloser Kristallbrei, der aus Alkohol umkristallisiert wird. Das Chalkon hat einen Schmelzpunkt von 130—131°.

Kondensationen von p-Chloracetophenon mit Aldehyden.

1. 4'-Chlorchalkon[1])

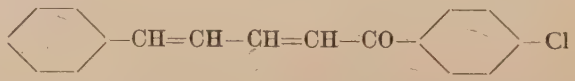
Es wurde dargestellt aus 1 Mol p-Chloracetophenon und 1 Mol Benzaldehyd, beides in etwas Methylalkohol gelöst und mit einigen Tropfen Natriummethylatlösung versetzt. Sofort fiel ein kristalliner Niederschlag aus, der aus Methylalkohol umkristallisiert ein reines, fast farbloses Produkt lieferte vom Schmelzpunkt 101°.

2. 4-Methoxy-4'-chlorchalkon[2])



Es wurde auf genau dieselbe Weise dargestellt wie das vorige Produkt nur unter Anwendung von Anisaldehyd statt Benzaldehyd. Es resultiert ein schwach gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 122°.

3. Cinnamyliden-4'-chlorchalkon



Durch Kondensation von 1 Mol Zimtaldehyd mit 1 Mol p-Chloracetophenon, Lösen in etwas Methylalkohol und Zufügen von einigen Tropfen Natriummethylatlösung erhält man dieses Chalkon. Nach Umkristallisieren aus Methylalkohol ist es fast weiß. Smp. 143°.

---

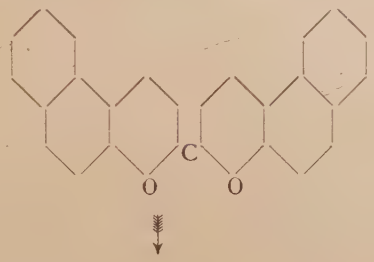
[1]) Dilthey, J. pr. Ch. (2) **101,** 199 (1921).
[2]) Straus u. Blankenhorn, l. c.

ANHANG.

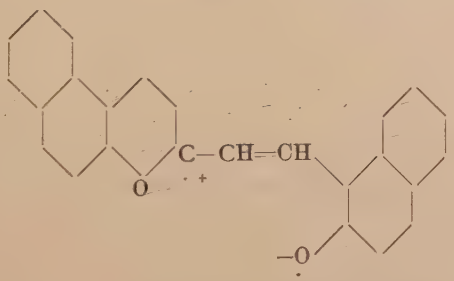
Über die Einwirkung von Aldehyden auf Dibenzylketon.

Wie W. Dilthey u. H. Wübken[1]) zeigen konnten, entstehen aus o-Oxyaldehyden mit Aceton und seinen einseitig monosubstituierten Derivaten wie Methylaethylketon, Methylpropylketon etc. leicht sogenannte Spiropyrane, von denen diejenigen der 2-Oxy-1-naphtaldehydreihe (I) beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln intensiv blaue Farbe zeigen,

I.



II.

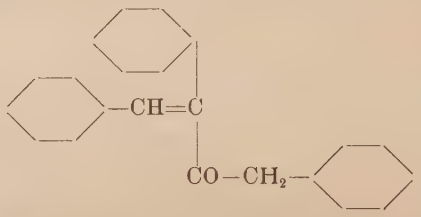


die wie auch von englischer Seite[2]) bestätigt wurde, nur in einer jonoiden Dissoziation ihre Ursache haben kann (II). Es sollte nun der Einfluß von Substituenten in drei oder 3'-Stellung dieser Spiropyrane untersucht werden und dazu ließen wir Oxyaldehyde

---

[1]) Dilthey u. Wübken, B. **61,** 963 (1928).
[2]) Dickinson u. Heilbronn, Soc. **1927,** 1699.

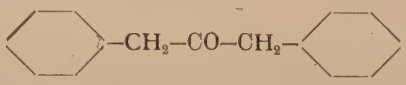
zunächst auf Dibenzylketon einwirken. Hierbei ergaben sich jedoch derart abnorme Verhältnisse, daß das Verhalten dieses Ketons gegenüber Aldehyden neu untersucht werden mußte. Als Kondensationsmittel bedienten wir uns bierbei des Piperidins [1]). In Bestätigung früherer Versuche von Goldschmidt u. Knöpfer [2]) gelangen uns nur Kondensationen von Aldehyd und Dibenzylketon im Verhältnis von 1 : 1. Es reagiert also nur eine Methylengruppe mit dem Aldehyd z. B.



während die zweite nicht in Reaktion gebracht werden konnte. Da bisher nur 2-Oxy-1-naphtaldehyd befähigt ist, auch an der zweiten Methylengruppe zu kondensieren, scheint hier ein wesentlicher Unterschied in der Reaktionsfähigkeit einer Methylengruppe vorzuliegen, je nachdem ob man ihr o-Oxybenzaldehyde oder unsubstituierten Benzaldehyd zur Kondensation darbietet. Da diese Verhältnisse an umfangreichem Material studiert werden müssen — eine Arbeit, die im hiesigen Institut begonnen wurde — begnüge ich mich mit der Wiedergabe der gewonnenen experimentellen Ergebnisse.

A. Kondensationen von Dibenzylketon mit aromatischen Aldehyden.

Darstellung von Dibenzylketon.



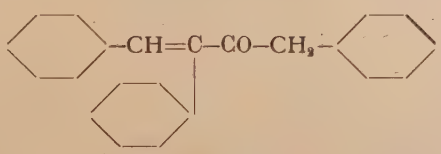
Dibenzylketon wird durch Destillation von Kalziumphenyl-

[1]) Größere Mengen Piperidin wurden uns in liebenswürdiger Weise von dem J. G. Farbenindustriewerk Leverkusen zur Verfügung gestellt, wofür wir herzlichen Dank sagen.

[2]) Goldschmidt und Knöpfer, Mon. **20,** 734 (1899).

acetat dargestellt [1]). In einer geräumigen Porzellanschale werden 45 g Kreide zu einem Brei angerührt. Unter Erwärmen wird dieser mit 100 g Phenylessigsäure versetzt. Nachdem die Kohlensäureentwicklung vorbei ist, wird die Masse unter gutem Umrühren und mäßigem Erwärmen solange eingedampft, bis das entstandene Kalziumsalz der Phenylessigsäure zu einer hellbraunen, glasigen Masse erstarrt. Das feingepulverte Salz wird in eine Retorte gefüllt und auf dem Sandbade destilliert. Das braune Destillat, das aus Dibenzylketon mit Wasser besteht, wird nach Auflösen in Aether und mehrstündigem Trocknen über Chlorcalcium sorgfältig vom Wasser befreit. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Kp 12 mm 181—184°; Schmelzpunkt 37°. Ausbeute: Aus 100 g Phenylessigsäure 60—70 g reines Keton.

1. **Kondensation von Dibenzylketon mit Benzaldehyd und Piperidin.**



Dibenzylketon und Benzaldehyd kondensieren sich bei Anwesenheit von Piperidin in erster Linie im Verhältnis von 1 : 1; auch wenn mehr als 1 Mol Benzaldehyd angewandt wird. Dabei tritt noch 1 Molekül Piperidin mit in Reaktion. Das Kondensationsprodukt wird daher am besten folgendermaßen dargestellt: 2 g Dibenzylketon, 1 g Benzaldehyd und 1 g Piperidin werden ineinander gelöst und 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird der entstandene gelbliche Kristallniederschlag abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute ca. 3 g; Schmelzpunkt des Rohproduktes 112—116°. Beim Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt. Wird aus Benzol, in dem der Körper sehr leicht löslich ist, umkristallisiert, so erhält man nach fünfmaligem Umkristallisieren eine Substanz vom Schmelzpunkt 142—144°. Bei Alkoholkristallisation steigt der Schmelzpunkt rascher bis auf 147°.

[1]) Engler u. Löw, B. **26,** 1437 (1893).

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1498 g Sbst.: 0,4548 g CO_2 u. 0.1030 g H_2O
$C_{22}H_{18}O + C_5H_{11}N$ Ber. C 84,55; H 7,62%;
Gef. C 84,57; H 7,69%.

Stickstoffbestimmung.

0,1100 g Sbst.: 3,4 ccm N (24°, 760 mm)
Ber. 3,64; Gef. 3,55% N

Stickstoffbestimmung einer Substanz vom Schmelzpunkt 120—21°

0,1051 g Sbst.: 3,3 ccm N (13°, 737 mm)
Ber. 3,64; Gef. 3,64% N.

Pikrat. Zur Darstellung des Pikrats wird 0,8 g Pikrinsäure in möglichst wenig Benzol bei Zimmertemperatur gelöst und zu der Lösung von 1 g des Kondensationsproduktes ebenfalls in einer sehr kleinen Menge Benzol gelöst, hinzugegeben. Nach längerem Stehen scheidet sich das gelbe Pikrat aus; Schmelzpunkt 148—149°. Zur Sicherheit wurde Piperidinpikrat auf gleiche Weise dargestellt und der Mischschmelzpunkt bestimmt. Schmelzpunkt des Piperidinpikrats 133°; Mischschmelzpunkt 126—130°.

Stickstoffbestimmung.

0,1232 g Sbst.: 10 ccm N (18°, 740 mm)
$C_{33}H_{32}O_8N_4$ Ber. 9,15; Gef. 9,27% N.

Abspaltung des Piperidins. Wenn man das Kondensationsprodukt in wenig Eisessig unter Erwärmen löst, so scheidet sich nach dem Abkühlen ein weißer Kristallniederschlag aus, der nach einmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 86° hat und im Gegensatz zu den nicht mit Eisessig behandelten Produkt auch bei weiterem Umkristallisieren beibehält. Die Analyse zeigte, daß die Substanz piperidinfrei ist.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

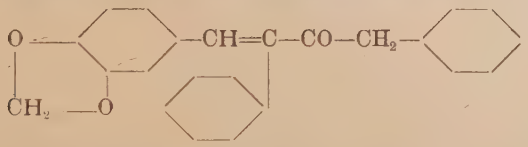
0,1486 g Sbst.: 0,4834 g CO_2 u. 0,0819 g H_2O
$C_{22}H_{18}O$ Ber. C 88,55; H 6,08%;
Gef. C 88,70; H 6,16%.

Versuche, das Piperidin wieder anzulagern.

1. Die Substanz wurde unter schwachem Erwärmen in einer kleinen Menge Alkohol gelöst und mit 1 g Piperidin versetzt. Nach mehrtägigem Stehen schied sich auch nach Animpfen nicht das piperidinhaltige Produkt, sondern nur eine kleine Menge Ausgangsmaterial aus.

2. 1 g Substanz wurde in 2,5 g Piperidin $^3/_4$ Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Als nach zweitägigem Stehen nichts auskristallisiert war, wurde mit Wasser versetzt. Es ergab sich nur Ausgangsmaterial.

2. Kondensation von Dibenzylketon mit Piperonal und Piperidin als Kondensationsmittel.



Die Kondensation wird genau wie mit Benzaldehyd ausgeführt. 2 g Dibenzylketon und 1,42 g Piperonal werden mit 1 g Piperidin übergossen. Unter Braunfärben erwärmt sich die Masse, so daß Lösung eintritt. Das nach eintägigem Stehen auskristallisierte, farblose Rohprodukt hat den Schmelzpunkt von 145—153°.

Stickstoffbestimmung.

0,1722 g Sbst.: 5,0 ccm N (18°, 759 mm)

$C_{28}H_{29}O_3N$ Ber. 3,28; Gef. 3,40% N.

Abspaltung des Piperidins. Das Rohprodukt wird in wenig Eisessig einige Minuten erwärmt und dann der Kristallisation überlassen. Das auskristallisierende Abspaltungsprodukt schmilzt bei 114—115°. Nach Umkristallisieren aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 122° und bleibt bei weiterem Umkristallisieren konstant.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1717 g Sbst.: 0,5072 g CO_2 u. 0,0847 g H_2O

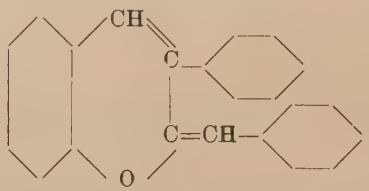
$C_{23}H_{18}O_3$ Ber. C 80,67; H 5,30%;
Gef. C 80.56; H 5,52%.

3. Kondensation von Dibenzylketon und Salicylaldehyd mit Piperidin.

Bei dieser Kondensation gelang es nicht, das ursprüngliche piperidinhaltige Produkt zu isolieren. Kondensiert man wie bei 1 und 2 beschrieben, indem man 2 g Dibenzylketon, 1,16 g Salicylaldehyd und 1 g Piperidin einen Tag stehen läßt, so verfestigt sich die Masse zu einem zähen Oel, aus dem auch bei längerem Stehen oder bei Alkoholzusatz nichts auskristallisiert. Wird die Kondensation gleich bei Gegenwart von 10 ccm Alkohol ausgeführt, so entsteht nur eine schwarzrote Flüssigkeit. Es wurde daher auf die Darstellung des piperidinhaltigen Produktes verzichtet.

Abspaltung des Piperidins. Das bei der Kondensation ohne Alkohol erhaltene zähe Oel wird durch Erwärmen in Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten läßt sich durch Kratzen mit dem Glasstab ein gelber Kristallniederschlag gewinnen. Wird dieser aus Alkohol umkristallisiert, so beobachtet man die Ausscheidung von zwei Produkten (mitunter auch schon aus der Eisessiglösung) einem gelbgefärbten und einem weissen, die aber beide für sich besser nach folgender Methode erhalten werden:

Darstellung des gelben Produktes.



Das aus dem Eisessig auskristallisierende Rohprodukt wird mit doppelt normaler Natronlauge schwach aufgekocht. Der unlösliche, harzigbraune Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert und ergibt den reinen, gelben Körper vom Schmelzpunkt 112°.

Kohlenwasserstoffbestimmung. (Scharf im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.)

0,1467 g Sbst.: 0,4794 g CO_2 u. 0,0746 g H_2O
$C_{22}H_{16}O$ Ber. C 89,15; H 5,44%;
Gef. C 89,13; H 5,69%.

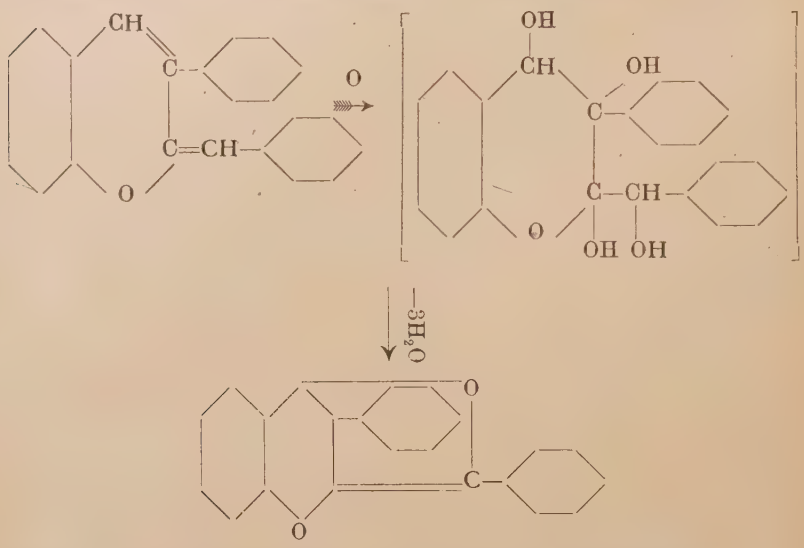
Oxydation. 3 g des gelben Produktes wurden in 70 ccm Aceton (über Kaliumpermanganat gekocht und abdestilliert) gelöst und unter Schütteln portionenweise mit der Lösung von 2,4 g Kaliumpermanganat in Aceton versetzt. Nachdem alles Permanganat entfärbt war, wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Die Acetonlösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein gelbbraunes Oel übrig blieb, das stark nach Benzaldehyd roch und nach kurzer Zeit zu einem gelben Kristallbrei erstarrte, der sich als Ausgangsmaterial erwies. Der abgeschiedene Braunstein wurde mit Wasser ausgekocht. Nach dem Ansäuren schieden sich daraus farblose Kristalle ab, die sich durch den Schmelzpunkt als Benzoesäure identifizieren ließen. Wurde die Oxydation so weit geführt, daß bei weiterm Zusatz von Kaliumpermanganat die Lösung nicht mehr entfärbt wurde, so war kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen. Das Acetonfiltrat hinterließ jetzt beim Abdampfen ein Oel, aus welchem durch Behandeln mit Alkohol ein weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 195—196° erhalten wurde. Der wässrige Auszug des Braunsteinrückstandes wurde wiederum angesäuert und schied fast farblose Kristalle aus, die sich als Benzoesäure erwiesen. Durch Ausäthern der Mutterlauge dieser Kristalle wurde ein farbloser Körper erhalten, der sich mit Eisenchlorid in wässriger Lösung intensiv violett färbte und sich als Salicylsäure erwies.

Kohlenwasserstoffbestimmung[1]).

1) 3,270 mg Sbst.: 10,182 g CO_2 u. 1,4 mg H_2O
2) 4,161 mg „ 12,99 g „ u. 1,783 mg H_2O
$C_{22}H_{14}O_2$ Ber. 85,13% C; 4,54% H
Gef. 1) 84,91% C; 4,79% H
2) 85,13% C; 4,79% H.

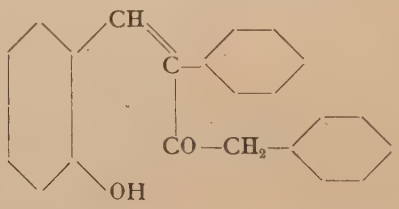
[1]) Mikroanalyse von Dr. Hansen.

Eine Molekulargewichtsbestimmung von diesem Körper ist noch nicht gemacht, sodaß seine Konstitution noch nicht einwandfrei feststeht. Wahrscheinlich aber verläuft die Oxydation so, daß die beiden Doppelbindungen im Molekül aufgespalten und dort je 2(OH)-Gruppen angelagert werden. Wenn man nun $3H_2O$ abspaltet, so gelangt man zu untenstehender Formel:



Weitere Oxydationsversuche werden noch ausgeführt.

Darstellung des weißen Produktes.



Das aus dem Eisessig kristallisierte Rohprodukt wird mit 0,5 n Natronlauge kurz aufgekocht und vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Aus der orangegelben alkalischen Lösung scheidet sich beim Ansäuren ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der am besten aus Benzol + Petroläther (1 : 1) kristallisiert wird. Schmelzpunkt 166—167°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1030 g Subst.: 0,3175 g CO_2 u. 0,0533 g H_2O

$C_{22}H_{18}O_2$ Ber. C 84,04; H 5,77%;
Gef. C 84,01; H 5,79%.

Natriumsalz. Behandelt man das Rohprodukt mit doppelt normaler Natronlauge und läßt nach dem Filtrieren abkühlen, so scheiden sich aus der orangegelben Lösung feine, orangerote Nadeln aus. Beim Trocknen über Phosphorpentoxyd werden diese rot. Diese rote Farbe geht beim Stehen in einer feuchten Atmosphäre in gelb über, was auf einer hydrolytischen Spaltung beruht.

Natriumbestimmung.

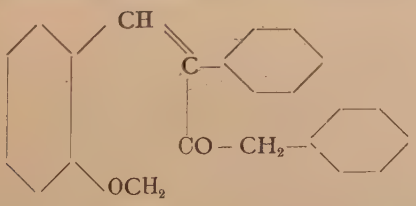
0,0930 g Subst. gaben bei wiederholtem vorsichtigem Abrauchen mit konz. Schwefelsäure 0,0190 g Na_2SO_4

$C_{22}H_{17}O_2Na$ Ber. 6,84; Gef. 6,61% Na.

Umwandlung der weißen Substanz am Licht.

Bleibt die weiße Substanz am Licht stehen, so färbt sie sich nach kurzer Zeit an der Oberfläche gelb. Eine Probe, die bei öfterem Durchmischen 2 Monate im freistehenden Exsikator aufbewahrt wurde, war intensiv gelb geworden. Ihr Schmelzpunkt war auf 150° gesunken.

4. **Kondensation von Dibenzylketon und Salicylaldehydmethylaether mit Piperidin.**



2 g Dibenzylketon und 1,3 g Salicylaldehydmethylaether werden in 10 ccm Alkohol und 1 g Piperidin gelöst. Beim Stehen über Nacht scheiden sich schöne weiße Kristalle ab, die bei

134° schmelzen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 141°.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1022 g Sbst.: 0,3049 g CN_2 u. 0,0696 g H_2N

$C_{23}H_{20}+C_5H_{11}N$ Ber. C 81,3%; H 7,5%;
Gef. C 81,2%; H 7,6%.

Abspaltung des Piperidins. Die Substanz wird wie oben unter Erwärmen in Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten kristallisiert ein farbloses Pulver aus. Schmelzpunkt 138—140°. Umkristallisieren aus Eisessig verändert den Schmelzpunkt nicht mehr.

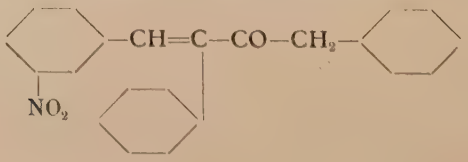
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1482 g Sbst.: 0,4568 CO_2 u. 0,0828 g H_2O

$C_{23}H_{20}O_2$ Ber. C 84,12%; H 6,14%;
Gef. C 84,07%; H 6,25%.

Entmethylierung. 3,7 g Kondensationsprodukt werden in Benzol gelöst und mit 6,5 g Aluminiumbromid (1 Mol Aluminiumbromid auf eine Ketogruppe + 10% Ueberschuß), ebenfalls in Benzol gelöst, versetzt und dann 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es entweicht Bromwasserstoff. Ein dunkles Oel scheidet sich ab, das nach Verdunsten des Benzols dunkelgrün wird. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Ansäuren färbt sich der Aether gelb; nach Verdunsten des Aethers bleiben gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 112° zurück, die sich durch den Mischschmelzpunkt identisch erwiesen mit dem Anhydroprodukt.

5. Kondensation von Dibenzylketon und m-Nitrobenzaldehyd mit Piperidin.



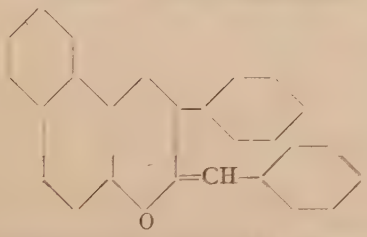
2 g Dibenzylketon, 1,15 g m-Nitrobenzaldehyd und 1 g Piperidin werden in 10 ccm Alkohol gelöst. Nach ein- bis zweiwöchigem Stehen scheidet sich ein gelbes, klebriges Produkt aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol und Waschen mit Alkohol bei 166—167° schmilzt. Das Produkt ist farblos, färbt sich aber am Licht ockergelb.

Stickstoffbestimmung.

0,1758 g Sbst.: 10,4 ccm N (21°, 751 mm)

$C_{27}H_{28}O_3N_2$ Ber. 6,54; Gef. 6,7 % N.

6. **Kondensation von Dibenzylketon und 2-Oxy-1-naphtaldehyd mit Piperidin.**



2 g Dibenzylketon und 1,64 g Oxynaphtalehyd werden mit 1 g Piperidin kondensiert. Es entsteht ein sehr dunkles Produkt, das beim Erwärmen mit Eisessig und Abkühlen gleich einen gelb-braunen Kristallniederschlag gibt. Dieser kann aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert werden und gibt schön rot-orange Kristalle vom Schmelzpunkt 147°. Mit konz. Schwefelsäure wird er rotorange mit grüner Fluoreszenz.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1164 Sbst.: 0,3848 g CO_2 u. 0,0548 g H_2O

$C_{26}H_{18}O$ Ber. 90,17 % C; 5,24 % H;

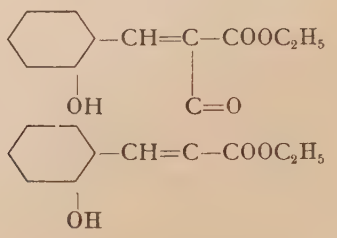
Gef. 90,15 % C; 5,26 % H;

Dieser Körper ist identisch mit dem von W. Dilthey und H. Wübken[1]) beschriebenen 2-Benzal-3-phenyl-5-6-benzo-2-chroman, welches aus 2-Oxy-1-naphtaldehyd und Dibenzylketon in saurer Kondensation (mit Chlorwasserstoff und Eisessig) erhalten wurde.

[1]) B. **61**, 963 (1928).

B. Kondensationen von Acetondicarbonsäure-diaethylester mit aromatischen Aldehyden.

1. Kondensation von 1 Mol Acetondicarbonsäureester und 2 Mol Salicylaldehyd mit Piperidin.



Acetondicarbonsäureester kondensiert sich mit Salicylaldehyd im Verhältnis 1 : 2 auch dann, wenn man 1 : 1 ansetzt. Das aus Alkohol unkristallisierte Produkt schmilzt bei 240°.

Das Rohprodukt wird in heißem Eisessig gelöst und liefert nach dem Erkalten ein weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 188—195°. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 200—205° unter Gasentwicklung (Sinterung bei 190°). In Natronlauge löst sich der Körper mit dunkelgelber Farbe auf, und fällt beim Ansäuren wieder aus.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1253 g Sbst.: 0,3087 g CO_2 u. 0,0585 g H_2O

$C_{23}H_{22}O_7$ Ber. C 67,3 %; H 5,39 %;
Gef. C 67,21 %; H 5,24 %.

2. Kondensation von 1 Mol Acetondicarbonsäureester und 1 Mol 2-Oxy-1-naphtaldehyd mit Piperidin.

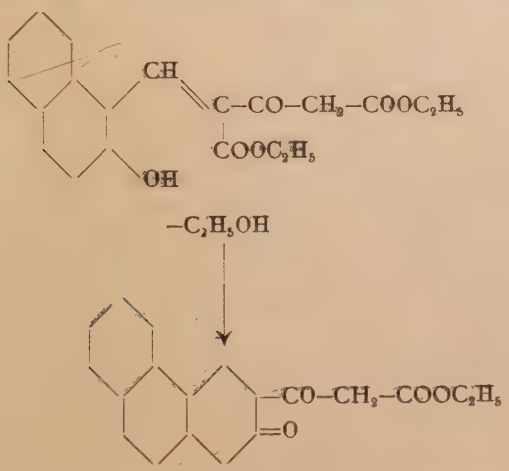
2 g Acetondicarbonsäureester und 1,7 g Oxynaphtaldehyd werden mit 1 g Piperidin versetzt. Das Gemisch erwärmt sich sofort und scheidet nach einigem Stehen ein gelb-braunes Produkt ab. In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer

löslich oder scheidet sich nicht wieder daraus ab. Bei längerem Kochen ist es in Aceton löslich und kristallisiert beim Erkalten in schönen kanariengelben, feinen Nadeln aus vom Schmelzpunkt 153°[1]). Die qualitative Stickstoffprobe fällt negativ aus.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1018 g Sbst.: 0,2596 g CO_2 u. 0,0422 g H_2O
$C_{18}H_{14}O_5$ — Ber. C 69,66%; H 4,54%;
Gef. „ 69.57 „; „ 4,64 „

Der Körper hat wahrscheinlich folgende Konstitution:



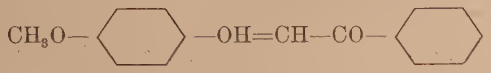
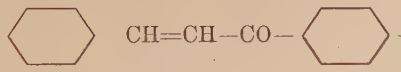
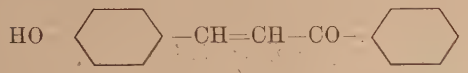
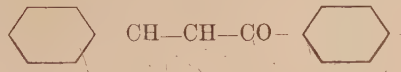
[1]) Der Körper ist identisch mit dem von Knoevenagel B 37 4495 (1904) erhaltenen.

Lebenslauf.

Am 23. August 1903 wurde ich, Leonie Neuhaus, kath. Konfession, in Düsseldorf als Tochter des 1925 verstorbenen Psychiaters Geheimrat Dr. Heinrich Neuhaus und seiner Frau, Frieda, geb. Schlünkes geboren. Von 1909—1916 besuchte ich das Lyceum und dann die Städt. Studienanstalt in Düsseldorf, die ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

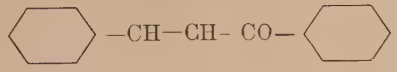
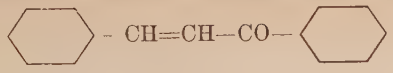
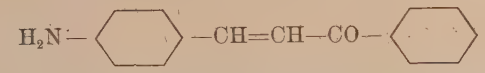
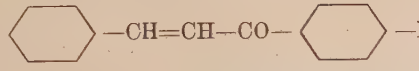
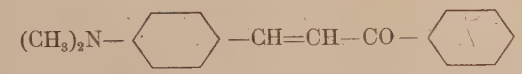
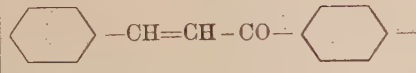
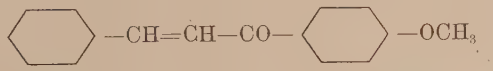
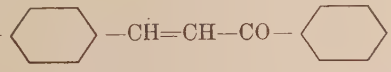
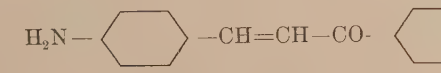
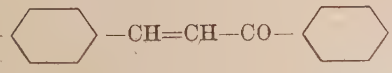
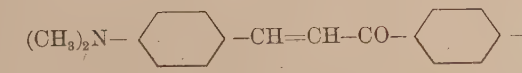
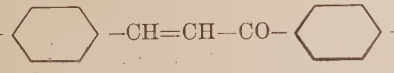
Im Winter-Semester 1922/23 begann ich mein Chemie-Studium in Bonn, ging im Sommer-Semester 1925 nach Gießen, wo ich Pfingsten 1925 mein erstes und Weihnachten 1926 mein zweites Verbandsexamen bestand. Im Sommer-Semester 1927 begann ich im hiesigen Institut unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Dilthey meine Doktorarbeit, deren experimentellen Teil ich im Juli 1928 beendete. Im Sommer-Semester 1928 war ich Hilfsassistentin der organischen Abteilung.

Tabelle B.

Aldehydseite.		Ketonseite.	
Formel	konz. H_2SO_4	Formel	konz. H_2SO_4
	orange		orange-stichig gelb
	orange[1])		orange gelb

[1]) Bablich u. v. Kostanecki, B. **29,** 236 (1896).

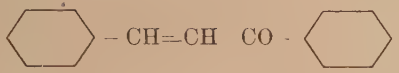
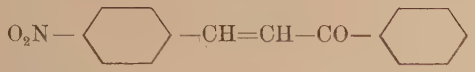
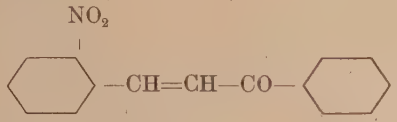
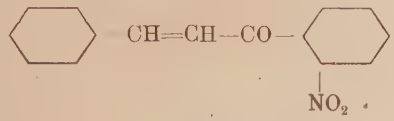
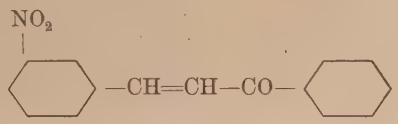
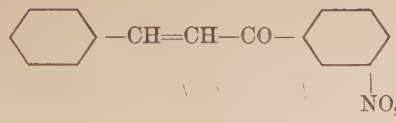
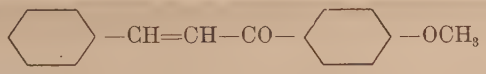
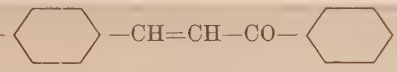
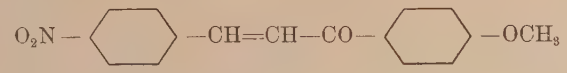
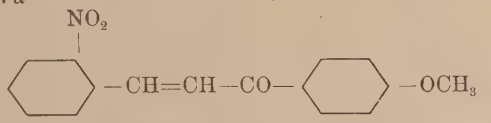
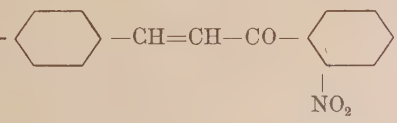
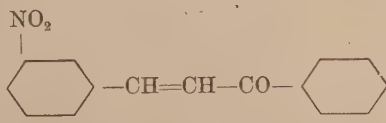
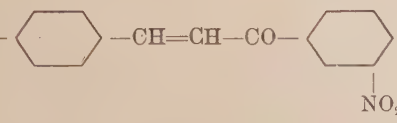
Tabelle C.

Aldehydseite.		Ketonseite.	
Formel	konz. H_2SO_4	Formel	konz. H_2SO_4
	grünstichig gelb		grünstichig gelb
	—		grünlich gelb
	gelb[1])		grünlich gelb
	orange gelb		orange[2])
	orangegelb[3])		rot-orange
	orange-gelb[3])		rot-orange

[1]) B. **35,** 3576 (1902).
[2]) Nach kurzer Zeit tieforange-gelb.
[3]) Dissartation Prahl, Bonn.

Tabelle D.

Aldehydseite. Ketonseite.

Formel	konz. H_2SO_4	Formel	konz. H_2SO_4
1a 	grünstichig gelb	1b	grünstichig gelb
2a 	schwach gelb [1]	2b	gelb-orange
3a 	schwach bräunlich-gelb [2]	3b 	
4a 	sehr schwach strohgelb	4b 	orange gelb
5a 	orange stichig gelb [3]	5b 	orange [4]
6a 	orange stichig gelb [3]	6b	rot
7a 	gold-gelb [3]	7b 	
8a 	tief grünstichig gelb [3]	8b 	orange stichig rot

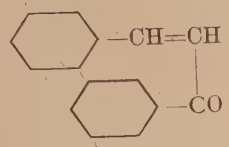
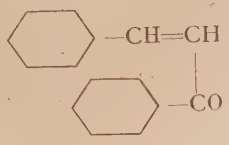
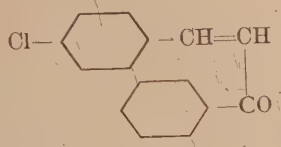
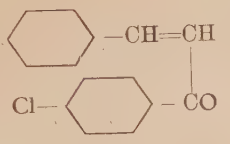
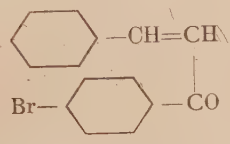
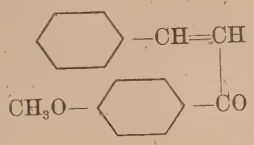
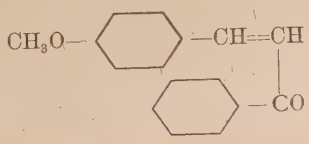
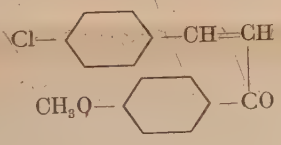
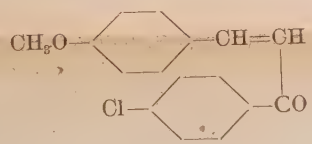
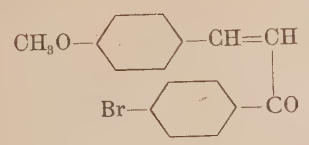
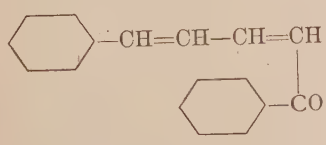
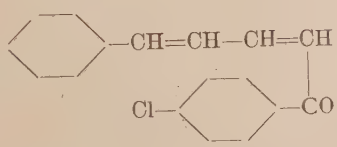
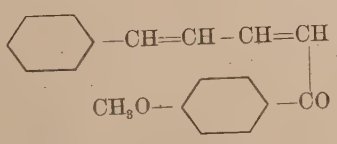
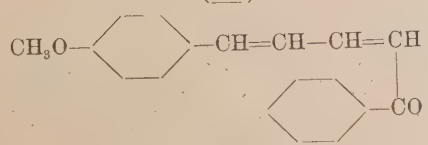
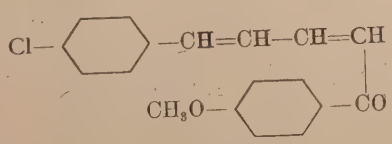
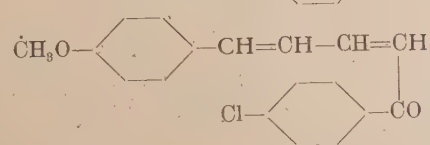
[1]) Gegenüber dem unsubstituierten Chalkon entschieden aufgehellt und farbschwächer.

[2]) R. Sorge B. 35 1067 (1902) Die braune Farbe rührt her von einem den Kristallen anhaftenden braunen Ton, der auch bei mehrmaligem Umkristallisieren bleibt. Die anfänglich nur schwach bräunliche Schwefelsäurelösung ist nach einigen Tagen tiefbraun geworden.

[3]) Pfeiffer: Molekülverbindungen, S. 76.

[4]) Nach kurzer Zeit tief orangegelb.

Tabelle E.

Aldehydseite.			Ketonseite.		
	Formel	konz. H_2SO_4	Formel	konz. H_2SO_4	
1a		grünstichig gelb		grünstichig gelb	1b
2a				gelb	2b
3a				gelb (orange-stichig)	3b
4a		orange stich. gelb		orange	4b
5a		zitronen gelb		rot-stichig orange	5b
6a				rot-orange	6b
7a				orange-rot	7b
8a				violett-rot	8b
9a		kirschrot[1]			
10a		rotorange[2]		rot-violett[2]	9b

[1]) Bauer und Breit, B. **39,** 1919 (1906).
[2]) Strauß und Blankenhorn l. c.

Tabelle F.

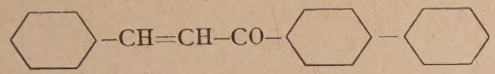
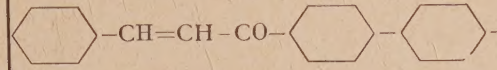
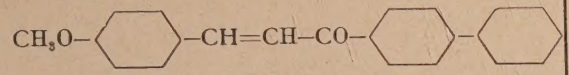
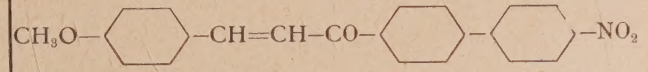
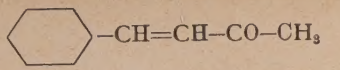
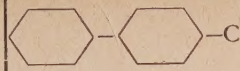
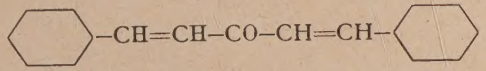
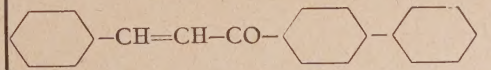
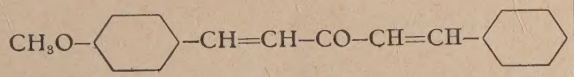
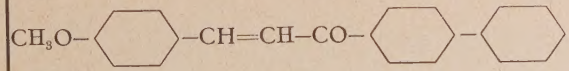
Formel	konz. H_2SO_4	Formel	konz. H_2SO_4
	grün-gelb		schwach gelb
	orange		gelb
	rot		rot-orange

Tabelle G.

Formel	konz. H_2SO_4	Formel	konz. H_2SO_2
	grün-gelb		grün-gelb
	rot-orange		orange
	tief orange rot		rot